

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Tomohito OTA et al.

Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, RESINOUS MATERIAL  
INCLUDING SAME COMPOSITION, AND SLIDING MEMBERS  
USING SAME MATERIAL

Appl. No.: Unassigned

Filing Date: 10/16/2003

Examiner: Unassigned

Art Unit: Unassigned

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

- JAPAN Patent Application No. 2002-303000 filed 10/17/2002.

Respectfully submitted,

Date October 16, 2003

FOLEY & LARDNER

Customer Number: 22428

Telephone: (202) 672-5414

Facsimile: (202) 672-5399

By 

Richard L. Schwaab  
Attorney for Applicant  
Registration No. 25,479

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 0 3 0 0 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 0 3 0 0 0 ]

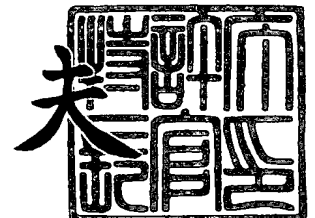
出      願      人                      日 産 自 動 車 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):



2 0 0 3 年    7 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-00939

【提出日】 平成14年10月17日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L101/04

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 太田 智仁

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

【氏名】 橋本 富仁

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂材料及びこれを用いた摺動部材、内燃機関用チェーンシステム、車両用シールリング

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素樹脂分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも一部が、分子鎖を構成する他の炭素原子との間に架橋構造を有すると共に、フッ素樹脂分子の少なくとも一部が活性末端基を有するフッ素樹脂 5～40 質量部と、他の熱可塑性樹脂 95～60 質量部とを少なくとも含むことを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 前記フッ素樹脂の架橋構造及び活性末端基が、酸素濃度 1.33 kPa 以下の不活性ガス雰囲気下でかつそのフッ素樹脂を融点以上に加熱した状態で電離性放射線を 1 kGy～10 MGy の線量範囲で照射することにより付与されたことを特徴とする請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】 前記フッ素樹脂の平均直径または平均相当直径が 5～30  $\mu$ m であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】 前記樹脂組成物が潤滑油存在下で使用される場合には、他の熱可塑性樹脂の表面エネルギーが、使用する潤滑油の表面エネルギーの +0～20  $\times 10^5$  N/cm であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】 前記他の熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂で、前記フッ素樹脂がテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のフッ素樹脂及び他の熱可塑性樹脂を、それらの融点付近まで加熱及び真空ベントしながら混練することにより、前記活性末端基の少なくとも一部を、他の熱可塑性樹脂の分子鎖を構成する原子と化学的に結合させたことを特徴とするフッ素樹脂を含有する樹脂材料。

【請求項 7】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物または請求項 6 記載の樹脂材料を用いることを特徴とする摺動部材。

【請求項 8】 請求項 7 記載の摺動部材をチェーンガイドもしくはチェーンテンショナーのシュー材に用い、該シュー材の摺動相手部材となる金属製チェーンの表面粗さを  $R_z = 5 \mu m$  以下としたことを特徴とする内燃機関用チェーンシステム。

【請求項 9】 前記他の熱可塑性樹脂がポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、およびポリエーテルエーテルケトン樹脂よりなる群から選ばれた 1 種以上の樹脂である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物または請求項 6 記載の樹脂材料を用いることを特徴とする車両用シールリング。

【請求項 10】 フッ素樹脂に、酸素濃度  $1.33 kPa$  以下の不活性ガス雰囲気下でかつその融点以上に加熱した状態で電離性放射線を  $1 kGy \sim 10 MGy$  の線量範囲で照射した後、照射を受けたフッ素樹脂及び他の熱可塑性樹脂を押し出し機内へ導入し、これらの樹脂を融点付近まで加熱および真空ベントしながら混練することを特徴とするフッ素樹脂を含有する樹脂材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は低摩擦抵抗と耐摩耗性を両立させた熱可塑性樹脂組成物及び樹脂材料に関し、さらに詳しくは内燃機関用チェーンシステムのチェーンガイド及びチェーンテンショナーのシュー材等の摺動部材を形成することができる熱可塑性樹脂組成物及び樹脂材料に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、摺動に伴う騒音の低減、軽量化、摺動部の無潤滑化という観点から、軸受け・ローラー・ギア等の摺動部品についても熱可塑性樹脂の適用が進んでいる。それとともに、摺動部品の小型化等の要求から樹脂摺動材料の使用環境（面圧、使用温度）はますます苛酷になってきている。

##### 【0003】

特に、自動車の内燃機関で使用されるギア、プーリー、チェーンガイドシュー材では摺動特性に加え  $140^\circ C$  以上の耐熱性・耐油性が要求される。そのため、

前記部品の樹脂化に当たっては耐熱・耐油性、機械的強度、耐摩耗性に優れるポリアミド樹脂が適用される。

#### 【0004】

しかしながら、ポリアミド樹脂は前記のような材料特性に優れるものの、摺動時の摩擦抵抗が高いという問題がある。ポリアミド樹脂の摺動フリクションの低減手法としては、ポリアミド中にポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂（例えば、特許文献1参照）や二硫化モリブデン等の固体潤滑材を添加する方法が知られている。しかし、この方法では、摺動相手材の表面粗さが大きかったり、摺動時の面圧及びすべり速度が高い場合には、固体潤滑材が母材であるポリアミド樹脂から脱落して、その脱落部が起点となってピッチング摩耗が発生したり、耐摩耗性に劣る固体潤滑材存在部が部分的に摩滅する。それによって、結果的に樹脂組成物全体の摩耗が促進されてしまう。

#### 【0005】

前記樹脂組成物の摩耗を抑制するために、組成物中にガラス繊維等の繊維系充填材を添加するのが一般的である。しかし、摺動条件によっては組成物中から脱落した繊維充填材が摺動面に挟まり研磨材として作用するため、かえって摩耗が促進してしまうことがある。

#### 【0006】

また、フッ素樹脂を低酸素雰囲気中で所定温度に加熱して電離性放射線を照射して架橋して改質する方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この方法は、放射線照射が従来間欠的に行なわれていたものを連続して行なうようにしたものであり、さらに処理されるフッ素樹脂の形態がシート状であることから改質フッ素樹脂の製造方法に関するものである。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開 2002-53761号公報

##### 【特許文献2】

特開 2000-186162号公報

#### 【0008】

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は従来技術の問題点に着目してなされたもので、熱可塑性樹脂中に架橋構造と活性末端基の双方を有するフッ素樹脂を添加することによって、耐摩耗性と低摩擦抵抗を両立させた樹脂（摺動）部材を形成することができる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

**【0009】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、フッ素樹脂分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも一部が、分子鎖を構成する他の炭素原子との間に架橋構造を有すると共に、フッ素樹脂分子の少なくとも一部が活性末端基を有するフッ素樹脂 5～40 質量部と、他の熱可塑性樹脂 95～60 質量部とを少なくとも含むことを特徴とする、熱可塑性樹脂組成物に関する。

**【0010】****【発明の効果】**

本発明では、フッ素樹脂 5～40 質量部と、他の熱可塑性樹脂 60～95 質量部とを少なくとも含み、フッ素樹脂分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも一部が、分子鎖を構成する他の炭素原子との間に架橋構造を有すると共に、フッ素樹脂分子の少なくとも一部が活性末端基を有することを特徴とする樹脂組成物を摺動部材に用いることで、耐摩耗性を低下させることなく摩擦抵抗を低減することが可能になる。

**【0011】**

さらに、本発明によれば、熱可塑性樹脂中に架橋構造及び活性末端基を付与したフッ素樹脂を添加するだけで摺動特性の改善が可能であるため、摺動特性改善に対する投資が安価で済むという利点がある。

**【0012】****【発明の実施の形態】**

本発明の樹脂組成物に用いられる他の熱可塑性樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、



ポリエーテルエーテルケトン樹脂等の反応点（官能基）を有する樹脂が挙げられる。さらに、フッ素樹脂と良好な密着性を得るために250℃以上の融点を有する熱可塑性樹脂を適用するのが好ましい。他の熱可塑性樹脂とフッ素樹脂との密着性を向上させるためには、他の熱可塑性樹脂及びフッ素樹脂の双方が混練時に十分可塑化して混ざり合う必要があり、一般的なフッ素樹脂を可塑化するためには少なくとも250℃以上の温度が必要となる。他の熱可塑性樹脂の融点が250℃以上ないと混練中に熱可塑性樹脂が熱分解してしまう。

#### 【0013】

なお、本明細書では、「他の熱可塑性樹脂」はフッ素樹脂を除いた熱可塑性樹脂を示すが、これ以降「熱可塑性樹脂」は、特に断りがない限り、フッ素樹脂分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも一部が、分子鎖を構成する他の炭素原子との間に架橋構造を有すると共に、フッ素樹脂分子の少なくとも一部が活性末端基を有するフッ素樹脂を除いた熱可塑性樹脂を意味する。

#### 【0014】

一方、本発明の樹脂組成物に用いられるフッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン系重合体、テトラフルオロエチレン—パーフルオロ（アルキルビニールエーテル）系重合体、或いはテトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン系重合体等のフッ素樹脂であるが、分子鎖中に架橋構造と活性末端基が同時に付与されていなければならない。

#### 【0015】

一般的に、フッ素樹脂を熱可塑性樹脂に添加した場合、フッ素樹脂は活性な反応点を持たないことから、熱可塑性樹脂とフッ素樹脂は物理的に密着しているだけであり、両物質間の密着力は低い。そのため、過酷な摺動条件下では母材となる熱可塑性樹脂からフッ素樹脂が脱落し、その脱落痕がピッチング摩耗の起点となり組成物全体の摩耗が促進され、結果的に熱可塑性単体の時よりも大幅に耐摩耗性が低下してしまう。また、熱可塑性樹脂からフッ素樹脂が脱落するとフッ素樹脂が摺動面に効果的に留まらず、十分な摩擦抵抗低減効果が得られない。

#### 【0016】

そこで、本発明ではフッ素樹脂自体に活性末端基（熱エネルギーにより容易に

ラジカルを発生可能な末端基)を付与することにより、フッ素樹脂の活性末端基と熱可塑性樹脂の反応点(官能基等)を成型時の熱を利用して化学的に結合させることで、熱可塑性樹脂とフッ素樹脂との密着力の増大を図っている。前記密着力を十分高めるためには、押し出し機で混練時に熱可塑性樹脂及びフッ素樹脂の双方を融点付近まで加熱するとともに、押し出し機内を真空ベントする必要がある。混練時に熱可塑性樹脂及びフッ素樹脂を融点付近まで加熱することで、フッ素樹脂の活性末端基が変態してラジカルが発生し、このラジカルを有する末端基が温度により活性が高まった熱可塑性樹脂中の反応点(官能基)と反応し、化学的に結合する。また、前記加熱によって熱可塑性樹脂及びフッ素樹脂の双方を十分に可塑化させて混合し易くすることで、フッ素樹脂の活性末端基と熱可塑性樹脂中の反応点(官能基)との結合頻度が増大し、密着性が向上する。一方、フッ素樹脂の活性末端基が変態して生成したラジカルが酸素と結合して失効することを抑制するため、押し出し機内を真空ベントする必要がある。

#### 【0017】

前記熱可塑性樹脂とフッ素樹脂の密着力を向上させることにより、過酷な摺動条件下においてもフッ素樹脂の脱落が抑制され、熱可塑性樹脂とフッ素樹脂の組成物から得られた樹脂材料は良好な耐摩耗性を示すようになる。

#### 【0018】

本発明では、前記フッ素樹脂の脱落防止に加えて、フッ素樹脂に架橋構造を付与することによりフッ素樹脂自体の耐摩耗性を改善するとともに、フッ素樹脂存在部の部分的な摩滅を抑制することによって樹脂組成物から得られた樹脂材料の耐摩耗性を更に改善できる。前記活性末端基の付与によるフッ素樹脂の脱落防止、それに加えて架橋構造の付与によるフッ素樹脂の耐摩耗性を向上させ、好ましくは同一過程で行なうことにより、更に過酷な摺動条件化においても熱可塑性樹脂とフッ素樹脂の組成物から得られた樹脂材料の耐摩耗性は熱可塑性樹脂単体よりも向上する。

#### 【0019】

また、フッ素樹脂に架橋構造を付与すると、摺動相手材表面に形成されるフッ素樹脂薄膜の耐摩耗性が向上するため、従来のフッ素樹脂に比較してより高PV

領域まで摩擦抵抗低減効果を発現することが可能になる。

### 【0020】

前記の活性末端基と架橋構造を有するフッ素樹脂は、熱可塑性樹脂中に5～40質量部、好ましくは10～30質量部の割合で添加される。フッ素樹脂の添加量が5質量部未満だと相手材表面にフッ素樹脂移着膜が十分に形成されないため、摩擦抵抗の低減効果が認められず、一方、40質量部を越えると組成物から得られた樹脂材料の強度が大幅に低減してしまう。

### 【0021】

フッ素樹脂への活性末端基と架橋構造の付与は、酸素濃度1.33kPa以下の不活性ガス雰囲気下でかつそのフッ素樹脂を融点以上に加熱した状態で電離性放射線を1kGy～10MGyの線量範囲でフッ素樹脂に照射することで行なう。テトラフルオロエチレンに前記条件での放射線照射を行なった場合、フッ素原子の脱離が発生して、ラジカルを有する分子鎖が出現する。このラジカルを有する分子鎖が、最終的に架橋構造や炭素原子同士の不飽和結合を形成する。

### 【0022】

図1は本発明に従い電離性放射線照射により架橋構造及び活性末端基を付与されたテトラフルオロエチレン樹脂のFT-IRチャートである。図2は一般的なテトラフルオロエチレン樹脂のFT-IRチャートである。図1, 2において、不飽和結合に由来する吸収ピークの面積が、表1に示されるように、電離性放射線照射後に増大していることから、不飽和結合が増大することが確認できる。

### 【0023】

【表1】

波数 [cm <sup>-1</sup> ] (帰属ピーク)	2重結合の吸収ピーク面積	
	電離性放射線照射品	初期品 (未照射品)
1785(-CF=CF <sub>2</sub> )	1.24	1.08
1717(-CF=CF-)	0.065	0.052

### 【0024】

フッ素樹脂分子鎖末端に形成された不飽和結合は活性末端基であるため、成型

時の熱負荷で熱可塑性樹脂の反応点（官能基等）と化学的に結合し、熱可塑性樹脂とフッ素樹脂の密着力を向上させる。

#### 【0025】

なお、フッ素樹脂に電離性放射線を照射する際、酸素濃度が1.33kPaを越えると電離性放射線の照射で発生したラジカルを有する分子鎖が酸素と反応して、活性末端基及び架橋構造を付与できなくなる。また、この際フッ素樹脂を融点以上に加熱して分子鎖の運動性を高めることにより、効率的に架橋反応を促進することが可能になる。一方、融点以下の加熱温度や融点よりも大幅に高い温度ではフッ素樹脂の架橋反応よりも分子鎖の分解が主に生ずるため、加熱温度はフッ素樹脂の融点の+10～+30℃の範囲とするのが好ましい。

#### 【0026】

電離性放射線は前述のように、通常、1kGy～10MGy、好ましくは10kGy～1500kGyの線量範囲で照射する。線量が1kGy未満では脱フッ素反応が十分に進行しないため、フッ素樹脂に活性末端基及び架橋構造を付与することができない。これに対し、線量が10MGyを越えるとフッ素樹脂の架橋反応よりも分子鎖の分解が主に発生してしまう。

#### 【0027】

熱可塑性樹脂中に添加する活性末端基及び架橋構造を有するフッ素樹脂の平均直径または平均相当直径（以後、平均直径と略称する）は5～30 $\mu$ mとすることが望ましい。ここで、平均直径は測定すべき粒子を容器に所定量採取し、レーザー光を照射し、その回折光と散乱光とを測定し、それをもとに粒子分布を求める（測定装置：例えば、日機装（株）製マイクロトラックHRA）。フッ素樹脂粉末の平均直径が5 $\mu$ m未満だと分散性が悪化し、熱可塑性樹脂中へ均一に分散することが困難になる。一方、平均直径が30 $\mu$ mを超えると熱可塑性樹脂との密着性が低下し、摺動時にフッ素樹脂が脱落し易くなってしまう。ここで、フッ素樹脂粉末の形状としては、ジェットミルなどの樹脂の粉碎機で得られたものであれば特に制限はされることなく、通常、球状物、楕円状物、円柱状物、不規則な形状などが例示できる。不規則な形状などの場合の直径は相当直径を用いる。

#### 【0028】

なお、前記の架橋構造及び活性末端基を付与したフッ素樹脂は、酸素濃度 1.33 kPa 以下の不活性ガス雰囲気下でかつそのフッ素樹脂を融点以上に加熱した状態で、電離性放射線を 1 kGy ~ 10 MGy の線量範囲で照射することにより得られる。その際、その直径を 5 ~ 30  $\mu$ m の範囲とすることにより、前記効果を最大限発揮することが可能になる。

#### 【0029】

本発明の樹脂組成物から得られた樹脂材料を潤滑油存在下で使用する場合、母材となる熱可塑性樹脂には潤滑油の表面エネルギーの  $+0 \sim 20 \times 10^5$  N/cm、好ましくは  $+5 \sim 20 \times 10^5$  N/cm の表面エネルギーを有する熱可塑性樹脂を選定することが望ましい。前記表面エネルギーを有する熱可塑性樹脂を選定することにより、熱可塑性樹脂は潤滑油に対して良好な濡れ性を示して、摺動時の流体潤滑領域が拡大する。それとともに、油膜保持性が向上し、摩擦抵抗を更に低減することが可能になる。前記流体潤滑領域の拡大により、過酷な摺動条件下においても摩擦抵抗の低減が可能になる。一般的に、熱可塑性樹脂の表面エネルギーと無潤滑下の摩擦係数には相関があり、表面エネルギーが大になると摩擦係数も増大することから、濡れ性向上による摩擦抵抗低減効果を最大限発揮させるためには、前記範囲内の表面エネルギーを有する熱可塑性樹脂を選定する必要がある。

#### 【0030】

なお、本発明の樹脂組成物をチェーンガイドシュー材等の内燃機関内の摺動部品に適用する場合には、熱可塑性樹脂にポリアミド樹脂を、フッ素樹脂にポリテトラフルオロエチレンを選定するのが最適である。ポリアミド樹脂は、耐熱性・耐油性・機械的強度・低コストに優れるだけでなく、その表面エネルギーがエンジンオイルの表面エネルギーの  $+20$  N/cm の範囲であるため、エンジンオイルとの濡れ性に優れており、流体潤滑下において摩擦抵抗が低減可能になる。一方、テトラフルオロエチレンはフッ素樹脂中で最も摩擦抵抗が小さいことから、境界潤滑領域において最大限摩擦抵抗を低減することが可能である。前記 2 材料を組み合わせることにより、流体潤滑領域 ~ 境界潤滑領域の幅広い範囲において摺動部の摩擦抵抗を低下させることが可能になる。

## 【0031】

なお、本発明の樹脂組成物に使用される熱可塑性樹脂には耐熱・耐油性、機械的強度、コストの面からポリアミド66樹脂を、フッ素樹脂には低摩擦抵抗の観点からテトラフルオロエチレン樹脂を選定するのが最適である。前記ポリアミド66樹脂及びテトラフルオロエチレン樹脂から成る樹脂組成物は内燃機関用のチェーンガイドもしくはチェーンテンショナーのシュー材として最適である。その摩擦抵抗低減効果を最大限発揮させるためには、摺動相手材となる金属チェーンの最大表面粗さ（JIS B0601-2001の最大高さ粗さ）を $R_z = 5\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。表面粗さが $R_z = 5\mu\text{m}$ を超える場合はチェーン表面の凹凸がフッ素樹脂の移着を阻害するため、顕著な摩擦抵抗低減効果が得られないからである。

## 【0032】

本発明の樹脂組成物を車両用シールリングに用いる場合には、他の熱可塑性樹脂がポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、またはポリエーテルエーテルケトン樹脂であることが好ましい。これらの熱可塑性樹脂は、耐熱性・耐油性・機械的強度・低コストに優れるからである。

## 【0033】

本発明の樹脂材料は、前記フッ素樹脂及び他の熱可塑性樹脂を、それらの融点付近まで加熱及び真空ベントしながら混練することにより、前記活性末端基の少なくとも一部を、他の熱可塑性樹脂の分子鎖を構成する原子と化学的に結合させてなるものである。このようなフッ素樹脂を含有する樹脂材料は、前記フッ素樹脂と他の熱可塑性樹脂との密着力が増大しているので、摺動部材として使用した場合には長期にわたり摩擦抵抗低減効果を発揮することが可能となる。

## 【0034】

本発明のフッ素樹脂を含有する樹脂材料、特に樹脂摺動部材の製造方法は、フッ素樹脂に、酸素濃度 $1.33\text{kPa}$ 以下の不活性ガス雰囲気下でかつその融点以上に加熱した状態で電離性放射線を $1\text{kGy} \sim 10\text{MGy}$ の線量範囲で照射した後、照射を受けたフッ素樹脂及び熱可塑性樹脂を押し出し機内へ導入し、これらの樹脂を融点付近まで加熱および真空ベントしながら混練することによって達

成される。ここで、フッ素樹脂に、酸素濃度  $1.33 \text{ kPa}$  以下の不活性ガス雰囲気下でかつその融点以上に加熱した状態で電離性放射線を  $1 \text{ kGy} \sim 10 \text{ MGy}$  の線量範囲で照射した後、照射を受けたフッ素樹脂及び他の熱可塑性樹脂の混合物は、前記樹脂組成物の一実施態様に相当する。押し出し機としては、加熱装置、真空ベントが可能であれば、通常、樹脂の成形で用いられている非スクリー押し出し機、スクリー押し出し機などを利用できる。ここで、樹脂を融点付近まで加熱するとは、樹脂を溶融混練する観点から、双方の樹脂の融点よりも高いことが必要であり、融点  $+10 \sim +30^\circ\text{C}$  の温度範囲が好ましい。このようにして得られたフッ素樹脂を含有する樹脂材料は、摺動部材として使用した場合には長期にわたり摩擦抵抗低減効果を発揮することが可能となる。

#### 【0035】

##### 【実施例】

以下、この発明を下記実施例に基づいて詳細に説明する。

#### 【0036】

##### (実施例1)

架橋構造及び活性末端基を有するフッ素樹脂の原料には、フッ素樹脂の中でも低摩擦抵抗に優れるテトラフルオロエチレンを用いた。テトラフルオロエチレンの1種であるモールディングパウダー（旭硝子G-163 平均直径  $40 \mu\text{m}$ ）に、酸素濃度  $133 \text{ Pa}$ 、窒素濃度  $105.4 \text{ kPa}$  の雰囲気下、 $350^\circ\text{C}$  加熱条件のもとで電子線（加速電圧  $2 \text{ MeV}$ ）を照射線量  $100 \text{ kGy}$  照射して架橋構造及び活性末端基を付与した。電子線を放射後、フッ素樹脂の平均直径が約  $20 \mu\text{m}$  となるまでジェットミルで粉碎した。

#### 【0037】

次に、ポリアミド66樹脂（デュポン ザイテル45HSB）80質量部に対し前記フッ素樹脂を20質量部配合し、押し出し機を用いて、真空ベントを引しながら溶融混練し、造粒した。図3は摩擦試験に使用するリング試験片の形状を示す斜視図である。射出成型機を用いて造粒したペレットを図3に示すリング試験片10に成型した。

#### 【0038】

## (実施例 2)

実施例 1 と同様の手法で架橋構造及び活性末端基を付与したフッ素樹脂を製造し、ポリアミドイミド樹脂 (AMOCO トーロン 4203L) 80 質量部に対し前記フッ素樹脂を 20 質量部配合し、押し出し機を用いて真空ベントを引きながら熔融混練し、造粒した。射出成型機を用いて造粒したペレットを図 3 に示すリング試験片 10 に成型した。成型後、170℃で 24 時間、220℃で 24 時間、240℃で 24 時間、260℃で 24 時間、の熱サイクルでポストキュアを行なった。

## 【0039】

## (比較例 1)

ポリアミド 66 樹脂 (実施例 1 と同じ) のペレットを乾燥後、射出成型機を用いて図 3 に示すリング試験片 10 に成型した。

## 【0040】

## (比較例 2)

ポリアミド 66 樹脂 (実施例 1 と同じ) 80 質量部に対し、テトラフルオロエチレンモールディングパウダー (実施例 1 と同じ) を 20 質量部配合し、押し出し機を用いて混練・造粒した。射出成型機を用いて造粒したペレットを図 3 に示すリング試験片 10 に成型した。

## 【0041】

## (比較例 3)

ポリアミド 66 樹脂 (実施例 1 と同じ) 60 質量部に対し、テトラフルオロエチレンモールディングパウダー (実施例 1 と同じ) を 20 質量部配合してミキサーを用いてドライブレンドした。その後、2 軸押し出し機で 20 質量部のガラス繊維 (旭ファイバーグラス社 MF-KAC) をサイドフィーダーより供給し、混練・造粒した。射出成型機を用いて造粒したペレットを図 3 に示すリング試験片 10 に成型した。

## 【0042】

まずは、本発明の樹脂組成物から得られた樹脂摺動部材の摺動特性を確認するために、実施例 1～2 及び比較例 1～3 の摩擦試験をエンジンオイル (日産純正



エンジンオイル S J ストロングセーブ X M スペシャル 5W-30) 17 中で実施した。摺動する相手材には一般的な炭素鋼 (S 55 C 調質材 HRA=70) を選定した。試験装置に取り付けるため炭素鋼の試験片形状は直径 60 mm、厚さ 10 mm のディスク 14 とし、摺動表面の表面粗さは  $R_z = 5 \mu\text{m}$  程度とした。

#### 【0043】

図 4 は使用した縦型リングオンディスク方式の摩擦試験機の概略断面図である。図 4 において、本試験機は上部にリングホルダー 11 を有し、リングホルダー 11 には摺動時にリング試験片 10 の径方向の移動を抑制するための固定用溝と、溝の円周上の一箇所にリングの回転を防止するための周り止めピンが設定されている。一方、試験機下部には回転軸 16 に結合されたディスクホルダー 15 を有し、ディスク 14 をディスクホルダー 15 にボルトで固定すると、ディスク 14 はリング試験片に対し回転自在となる。次に、リングホルダー 11 の軸線方向から圧力 P を加えることでリング試験片 10 とディスク 14 を摺接関係とさせ、さらにリングホルダー 11 の軸線方向から圧力 P を加えることでリング試験片 10 とディスク 14 を圧接させる。なお、この際リング試験片 10 とディスク 14 の圧接部は、エンジンオイル (日産純正エンジンオイル S J ストロングセーブ X M スペシャル 5W-30) 17 中に浸漬されている。前記試験機を用い、圧接面圧: 2 MPa、すべり速度: 7 m/s、試験時間: 6 時間の条件で行なった摩擦試験結果を図 5、6 に示す。

#### 【0044】

図 5 は摺動試験中の摩擦係数の経時変化を示すグラフである。図 5 において、実施例 1~2 は比較例 1~3 に比較して摩擦係数の絶対値が低下している。実施例 1、2 ではフッ素樹脂に活性末端基を付与することで母材となる熱可塑性樹脂からのフッ素樹脂の脱落が抑制されており、このため摺動面にフッ素樹脂が留まりやすくなっている。このため、フッ素樹脂の摩擦抵抗低減効果が最大限発揮され、摺動部の摩擦抵抗が低減している。また前記に加え、実施例では架橋構造を付与したフッ素樹脂を添加しているため、鉄ディスク 14 摺動表面に形成されるフッ素樹脂移着膜の耐摩耗性が向上し、長期にわたり摩擦抵抗低減効果を発揮す

ることが可能になる。

#### 【0045】

実施例1と2を比較した場合、実施例2のポリアミドイミド樹脂、実施例1のポリアミド66樹脂ともに表2に示すように試験に使用したエンジンオイル（日産純正エンジンオイル SJストロングセーブX Mスペシャル5W-30）17以上の表面エネルギーを有している。そのため、エンジンオイル17に対して良好な濡れ性を示す。しかし、ポリアミドイミド樹脂は、ポリアミド66樹脂に比較して、材料自体の表面エネルギーが低いことに起因して摩擦抵抗が低いことから、摺動試験時の摩擦係数が低下している。

#### 【0046】

【表2】

材質	表面エネルギー(10 <sup>5</sup> N/cm)
ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)	19.3
ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)	45.3
ポリアミド66 (PA66)	46.4
ポリアミドイミド (PAI)	31.8
エンジンオイル日産純正エンジンオイル (SJストロングセーブX Mスペシャル5W-30)	26.8

#### 【0047】

一方、比較例2にはフッ素樹脂が充填されているものの、フッ素樹脂が母材であるポリアミド66樹脂から脱落し摺動面に効果的に留まることができない。そのため、ポリアミド66樹脂だけから成る比較例1よりも摩擦係数はわずかに低下するだけである。また、比較例3ではポリアミド66中にガラス繊維を添加しているため、ガラス繊維が試験中に脱落して摺動面に挟まることで実施例1よりも摩擦係数が上昇しており、フッ素樹脂の添加効果が発現しなくなる。

#### 【0048】

図6は摩擦試験後のリング試験片10及び鉄ディスク14の摩耗高さを示すグラフである。図6において、実施例1、2は鉄ディスク14に対して良好な摺動

特性を示すことから、比較例 1～3 に比較してリング試験片 10 の摩耗高さが減少している。実施例 1 と 2 を比較した場合、実施例 2 のポリアミドイミド樹脂の方が実施例 1 のポリアミド 66 に比較して耐熱性に優れ、かつ、前記のように摩擦係数が低く摺動部の発熱量が小さいため、リング試験片 10 の摩耗量が減少している。

#### 【0049】

一方、比較例 2、3 では、ポリアミド 66 樹脂のみから成る比較例 1 よりも試験後のリング試験片 10 の摩耗高さが増大しており、樹脂摺動部材の耐摩耗性が悪化している。比較例 2 ではフッ素樹脂脱落部が起点となってピッチング摩耗が発生し、これがリング試験片 10 の摩耗を促進している。これに対し、比較例 3 ではリング試験片 10 の摺動面から脱落したガラス繊維が摺動面に留まることで研磨材となり、リング及び鉄ディスクの摩耗が促進される。これに加え、比較例 3 ではリング試験片 10 摺動表面に突出したガラス繊維のエッジも鉄ディスク 14 の摩耗を促進してしまう。

#### 【0050】

以上の摩擦試験結果より、架橋構造及び活性末端基を付与したフッ素樹脂を熱可塑性樹脂中に 5～40 質量部加えた樹脂摺動部材は、リング試験片 10－鉄ディスク 14 間の摩擦抵抗が低下するとともにリング試験片 10 自体の耐摩耗性も向上する。ここで、架橋構造及び活性末端基を有するフッ素樹脂は、酸素濃度 1.33 kPa 以下の不活性ガス雰囲気下でかつそのフッ素樹脂を融点以上の雰囲気温度で電離性放射線を 1 kGy～10 MGy の線量範囲で照射することによって得られる。なお、前記摺動材を潤滑油存在下で使用する場合には、潤滑油の表面エネルギーの  $+0 \sim 20 \times 10^5 \text{ N/cm}$  範囲の表面エネルギーを有する熱可塑性樹脂を母材に選定することで、油膜保持性が向上し、摩擦抵抗を更に低減することが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

本発明に従い電離性放射線照射により架橋構造及び活性末端基を付与されたテトラフルオロエチレン樹脂の FT-IR チャートである。

**【図 2】**

一般的なテトラフルオロエチレン樹脂の F T - I R チャートである。

**【図 3】**

摩擦試験に使用したリング試験片の形状を示す斜視図である。

**【図 4】**

摩擦試験に用いた縦型リングオンディスク方式の摩擦摩耗試験機の概略断面図である。

**【図 5】**

摩擦係数の経時変化を示すグラフである。

**【図 6】**

摩擦試験後のリング試験片及び鉄ディスクの摩耗高さを示すグラフである。

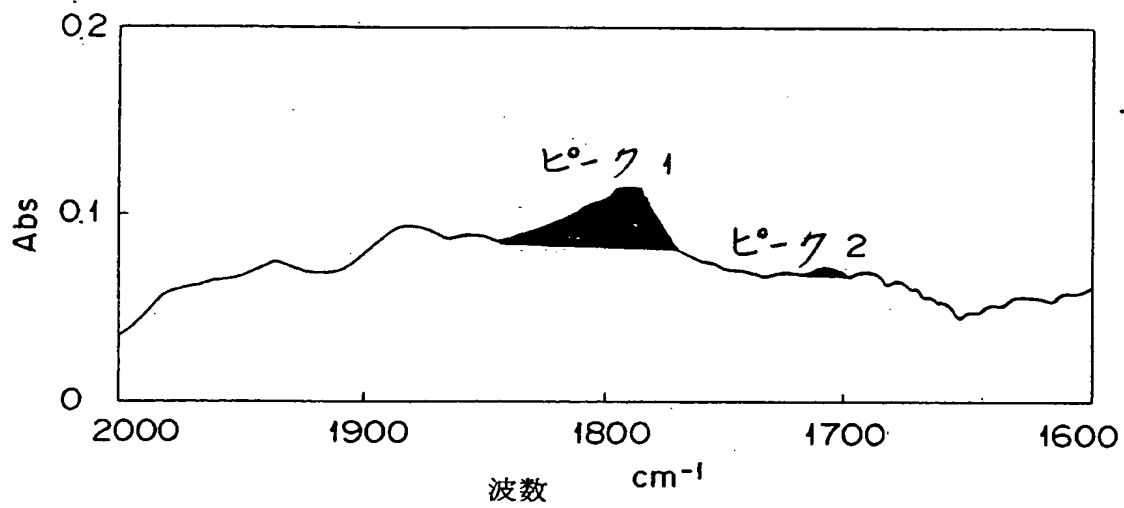
**【符号の説明】**

- 10：リング試験片
- 11：リングホルダー
- 12：ロードセル
- 13：トルク検出器
- 14：ディスク
- 15：ディスクホルダー
- 16：回転軸
- 17：エンジンオイル

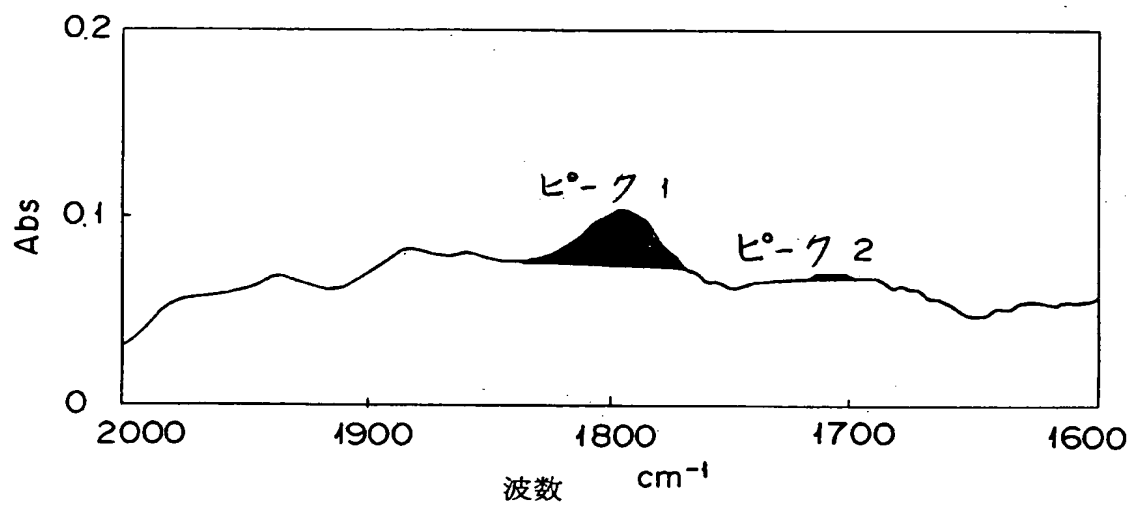
【書類名】

図面

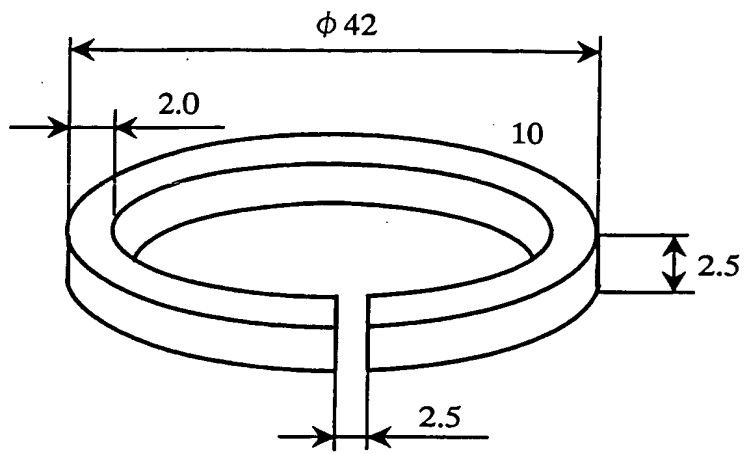
【図 1】



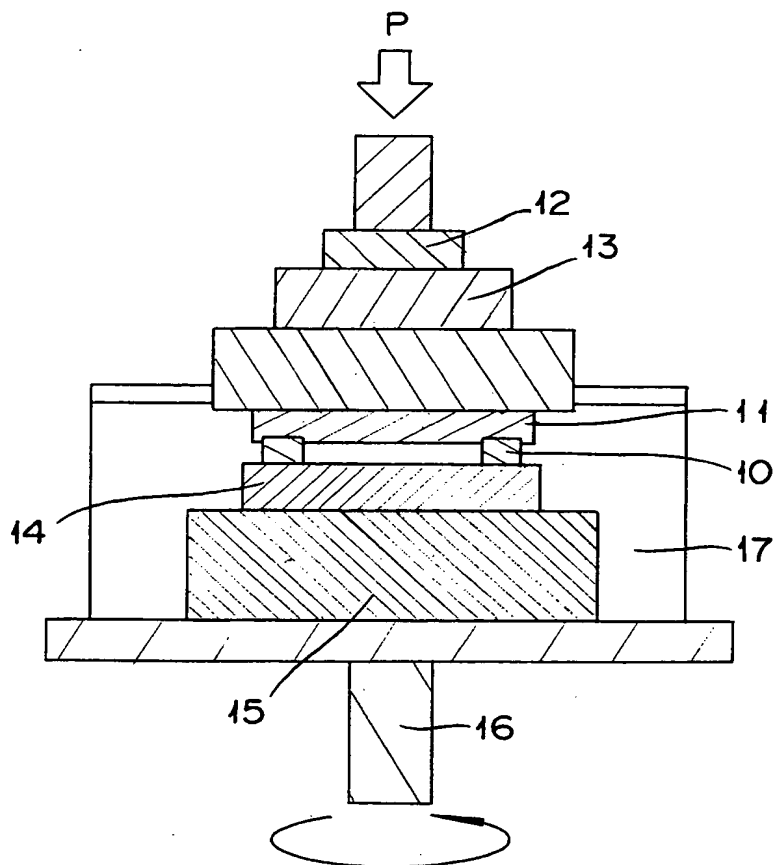
【図 2】



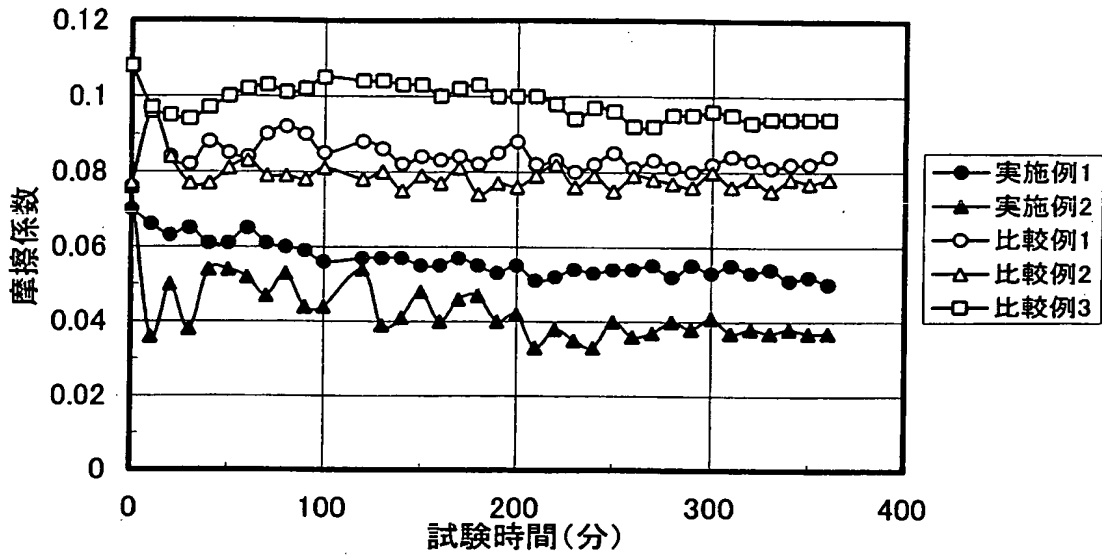
【図 3】



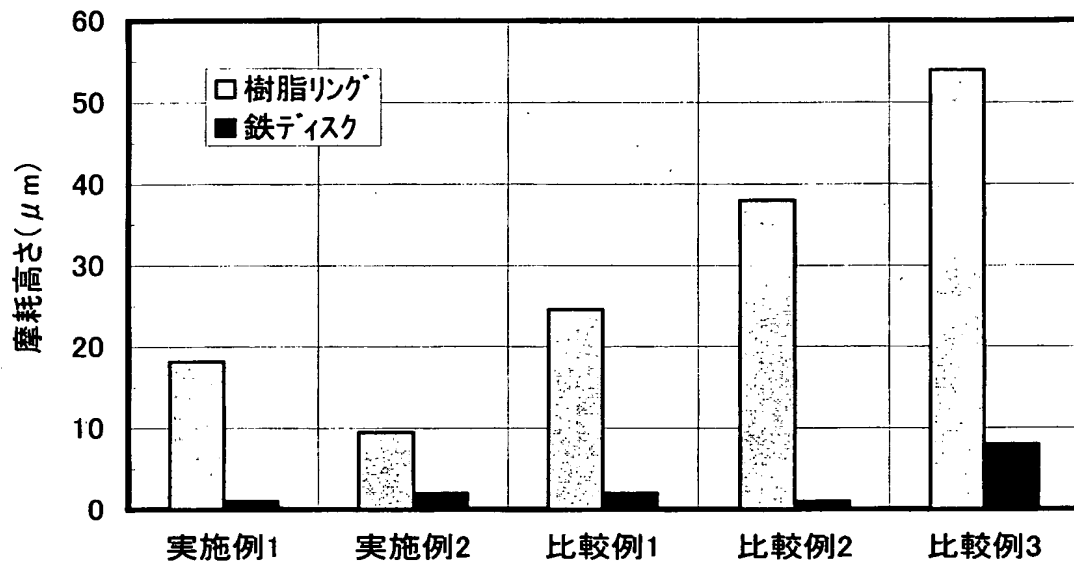
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性と低摩擦抵抗を両立させた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂分子鎖を構成する炭素原子の少なくとも一部が、分子鎖を構成する他の炭素原子との間に架橋構造を有すると共に、フッ素樹脂分子の少なくとも一部が活性末端基を有するフッ素樹脂 5 ～ 4 0 質量部と、他の熱可塑性樹脂 9 5 ～ 6 0 質量部とを少なくとも含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 2 - 3 0 3 0 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社